



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 01 307 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 195 01 307.7
⑳ Anmeldetag: 18. 1. 95
㉑ Offenlegungstag: 25. 7. 96

⑤① Int. Cl.⁸:
C 09 C 1/64
C 09 C 1/00
C 09 D 17/00
C 09 D 5/36
C 09 D 5/38
C 09 D 11/02
// C 09 B 67/20

DE 195 01 307 A 1

⑦① Anmelder:
Eckart-Werke Standard Bronzepulver-Werke Carl
Eckart GmbH & Co, 90763 Fürth, DE

⑦④ Vertreter:
LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ & SEGETH, 90489
Nürnberg

⑦② Erfinder:
Reißer, Wolfgang, Dr., 91220 Schnaittach, DE;
Mebarek, Denise, 91257 Pegnitz, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 25 57 796 C2
DE 42 23 384 A1
DE 42 23 383 A1
DE 41 40 295 A1
DE 36 17 430 A1
EP 03 28 906 A2
JP 01-110568 A, In Patents Abstr. of Japan, Sektion
C, Vol. 13 (1989) Nr. 331 (C-622);

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Farbige Aluminiumpigmente, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft farbige Aluminiumpigmente, bestehend aus plättchenförmigen, mit einer Metalloxidschicht beschichteten Aluminiumsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht Farbpigmente enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Effektpigmente.

DE 195 01 307 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 96 602 030/53

12/29

Beschreibung

Die Erfindung betrifft farbige Aluminiumpigmente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Aluminiumpigmente werden in großem Umfang in Beschichtungen als Effektpigmente eingesetzt. Unter Effektpigmenten versteht man Pigmente, die eine gerichtete Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten, orientierten metallischen oder stark lichtbrechenden Partikeln aufweisen (DIN 55 944). Sie sind stets plättchenförmig und haben verglichen mit Farbpigmenten sehr große Partikeldurchmesser. Ihre optischen Eigenschaften werden durch Reflexion und Interferenz bestimmt. Je nach Transparenz, Absorption, Dicke, Ein- oder Mehrschichtenaufbau zeigen die Effektpigmente metallischen Glanz, Perlglanz, Interferenz oder Interferenzreflexion. Hauptanwendungsbereich sind Kosmetik und Automobilsektor, daneben Kunststoffeinfärbung, Anstrichmittel, Lederbeschichtungen, Druckindustrie und Keramikindustrie. (Für eine umfassende Darstellung des technischen Hintergrunds vgl. W. Ostertag, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1994, 9, 849.)

Die am häufigsten verwendeten Effektpigmente sind Aluminiumflakes und beschichtete Glimmerplättchen, wobei Aluminiumpigmente typischen Metallglanz, beschichtete Glimmerplättchen typischen Perlglanz zeigen.

In den vergangenen Jahren hat der Bedarf an farbigen Effektpigmenten stark zugenommen. Daher wurden beispielsweise oxidbelegte Kupfer- und Messingplättchen, mit Übergangsmetalloxiden beschichtete Substrate wie Muskovit, Phlogopit oder Glas, Guanin-Einkristalle (Fischsilber), BiOCl-Einkristalle, plättchenförmige Hämatit-Einkristalle, plättchenförmige Phtalocyanine oder zerkleinerte dünne Mehrschichtenfilme mit Fabry-Pérot-Struktur als Effektpigmente eingesetzt.

Um Farbeffekte zu erzielen, werden u. a. auch Aluminiumpigmente mit transparenten Farbpigmenten gemischt. Die koloristischen Möglichkeiten sind bei dieser Methode allerdings insofern begrenzt, als auf diese Weise keine Interferenzeffekte erzielt werden können, die Pigmente also keinen Perlglanz aufweisen. Interferenzpigmente mit Perlglanz, die meist auf beschichteten Glimmerplättchen basieren, weisen jedoch aufgrund ihrer Transparenz eine schlechtere Deckfähigkeit auf als Aluminiumpigmente. Man hat daher versucht, durch Einfärben von Aluminiumpigmenten Pigmente mit der guten Deckfähigkeit der Aluminiumflakes und den koloristischen Möglichkeiten der Interferenzpigmente herzustellen.

US-4,328,042 und EP-A-0 033 457 beschreiben die Herstellung goldfarbener Aluminiumpigmente durch Abscheidung von Eisenoxid, wobei Eisenpentacarbonyl in einer durch Fluidisierung mit Inertgas erzeugten Wirbelschicht der Aluminiumflakes mit Sauerstoff oxidiert wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der sehr große technologische Aufwand.

US-5,037,475 beschreibt die Herstellung von Aluminiumpigmenten, die durch Fixierung von Farbpigmenten auf der Metalloberfläche eingefärbt sind. Die Fixierung der Farbpigmente erfolgt über carboxylgruppenhaltige Polymere. Zur Haftungsverbesserung kann durch Polymerisation eine Schutzschicht aufgebracht werden. Die so erzeugten Pigmente weisen jedoch nur eine geringe Farbintensität auf.

Wo 91/04293 (PCT/US90/05236) beschreibt die Einfärbung von Aluminiumpigmenten durch Fixierung von polymerbeschichteten Farbpigmenten aus wässrigen Lösungsmitteln über elektrostatische Kräfte auf den Metalloberflächen. Das Beschichtungsergebnis hängt dabei in komplexer Weise von der Aluminiumpigmenttypen, der Art der Polymerbeschichtung der Farbpigmente, der Lösungsmittelzusammensetzung und dem pH-Wert ab.

EP-A-0 328 906 offenbart Titandioxid-beschichtete Metallpigmente, u. a. auch Aluminiumpigmente, deren Herstellung durch Hydrolyse einer organischen Titanatester-Verbindung, z. B. Tetraisopropoxytitan, in Gegenwart der in einem organischen Medium suspendierten Metallplättchen bei pH 4 bis 8 erfolgt. Verschiedene Farbtöne lassen sich mit diesem Verfahren durch Variation der Dicke der Titandioxidschicht erzielen. Für die Herstellung der beschichteten Pigmente ist die Einhaltung spezifischer Bedingungen entscheidend. Der pH muß im Bereich von 4 bis 8 liegen, und die Zutropfgeschwindigkeit bei der Zugabe des Titanatesters muß im Bereich von $1,0 \times 10^{-7}$ bis $1,0 \times 10^{-4}$ Mol pro Minute und m^2 Metalloberfläche liegen. Daher ist dieses Verfahren großtechnisch nicht einsetzbar. Zudem müssen die beschichteten Pigmente nach dem Trocknen kalziniert werden, um Farbeffekte zu erzielen, da erst durch die Entfernung des Wassers aus der Metalloxidschicht eine geeignete Schichtstruktur entsteht. Wegen des niedrigen Schmelzpunkts von Aluminium ist das Kalzinieren jedoch bei beschichteten Aluminiumpigmenten nur sehr schlecht möglich.

US-4,978,349 beschreibt die Herstellung Titandioxidbeschichteter Aluminiumpigmente durch chemische Gasphasenbeschichtung (chemical vapor deposition, CVD), wobei Titantetrachlorid in geringer Konzentration mit Wasserdampf in einem fluidisierten Wirbelbett in Gegenwart heißer Aluminiumpartikel umgesetzt wird. Auch bei diesem Verfahren wirkt sich die aufwendige Technologie nachteilig aus.

In US-4,158,074 wird die Herstellung farbiger Aluminiumpigmente durch Beschichten mit einem Film aus hydratisiertem Aluminiumoxid und hydratisiertem Metalloxid offenbart. Der Film wird durch Behandeln feiner Aluminiumplättchen in alkalischer Lösung eines Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Kupfersalzes bei erhöhter Temperatur bei pH 8 bis 12 erzeugt, d. h. durch eine elektrochemische Reaktion der Metallsalze. So lassen sich goldfarbige Pigmente, durch Zusatz von Chelatbildnern auch schwarzbraune und grauweiße Pigmente herstellen.

In US-5,261,955 wird ein Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung farbiger Metallpigmente beschrieben, wobei die Metallplättchen in einem Sol eines anorganischen Salzes dispergiert werden, z. B. einem wässrigen alkalischen zirkoniumoxid-Sol, die mit dem Sol beschichteten Plättchen nach Filtration in einer Lösung einer anorganischen Verbindung, z. B. Kobaltnitrat, in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden, und durch Erhitzen eine Sol-Gel-Schicht auf den Plättchen gebildet wird. Durch die Vielzahl von einzelnen Schritten ist auch bei diesem Verfahren ein hoher apparativer Aufwand erforderlich.

JP-A-61-130375 offenbart ein goldfarbenes Aluminiumpigment, hergestellt durch Behandeln von Aluminium-

pulver mit Dichromat, Natriumfluorid und oberflächenaktiven Mitteln in saurer Lösung, Trocknen und anschließendes Behandeln mit einem Fettsäurederivat. Andere Farbtöne als Gold lassen sich mit dieser Methode nicht erzielen.

DE-OS 41 40 295 beschreibt Pigmente aus plättchenförmigen Trägermaterialien, bevorzugt Glimmer, die von einer anorganischen Matrix überzogen sind, in der Metalloxide und/oder Farbstoffpartikel im Submikrometerbereich enthalten sind. Die Beschichtung der Substrate erfolgt aus sauren wässrigen Suspensionen durch Hydrolyse von Metallsalzen, bevorzugt Titantrichlorid, in Gegenwart von Metalloxyd und/oder Farbstoffpartikeln. Die Einfärbung von Aluminiumplättchen nach diesem Verfahren ist jedoch nicht möglich, weil sich die Aluminiumpartikel unter diesen Bedingungen rasch zersetzen.

US-3,067,052 offenbart farbige Aluminiumpigmente, die durch Oxidation von Aluminiumpulver mit KMnO_4 -Lösung gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels hergestellt werden. Der Farbton dieser Pigmente ist golden, gegebenenfalls je nach verwendetem Reduktionsmittel auch mit grünlichem oder rötlichem Ton.

Mit den Verfahren zur Herstellung farbiger Pigmente auf Glimmer-Basis lassen sich aus den genannten Gründen keine Aluminiumpigmente herstellen, an denen jedoch wegen der höheren Deckkraft und des Metallglanzes ein großes Interesse besteht. Die bekannten Verfahren zur Einfärbung von Aluminiumpigmenten liefern jedoch nur wenige Farbtöne, überwiegend im Goldbereich, und sind größtenteils apparativ sehr aufwendig. Es bestand daher nach wie vor ein Bedarf an in verschiedenen Farbtönen gefärbten Aluminiumpigmenten und an einem apparativ einfachen Verfahren zur Herstellung dieser farbigen Aluminiumpigmente.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, solche Pigmente und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem Aluminiumpigmente zur Verfügung gestellt werden, die aus plättchenförmigen Aluminiumsubstraten bestehen, die mit einer farbpigmenthaltigen Metalloxydschicht beschichtet sind. Die erfindungsgemäßen Pigmente werden aus plättchenförmigen Aluminiumsubstraten hergestellt, indem die Metalloxydschicht nicht durch Fällung der Metallsalze aus wässriger Lösung, sondern durch kontrollierte Hydrolyse von Metallsäureestern in Gegenwart von Farbpigmenten in einem organischen Lösungsmittel mittels eines in einem Schritt durchgeführten Sol-Gel-Prozesses durchgeführt wird. Die erfindungsgemäßen Aluminiumpigmente zeigen verschiedenste Farbtöne, so z. B. Blau, Rot, Violett und Gold, und metallischen Glanz.

Im erfindungsgemäßen Pigment beträgt die Menge an Farbpigment bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% und die Menge an Metalloxyd 3 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Aluminiumsubstrat.

Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft farbige Aluminiumpigmente, die dadurch erhältlich sind, daß man

- a) eine oder mehrere Farbpigmenttypen auf übliche Art und Weise anreibt,
- b) die Anreibung mit Aluminiumpigmenten und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mischt,
- c) einen oder mehrere Metallsäureester zugibt,
- d) das 1- bis 5-fache der zur vollständigen Hydrolyse der Metallsäureester stöchiometrisch notwendigen Menge Wasser zugibt,
- e) nach Reaktionsende die flüchtigen Bestandteile auf übliche Art aus der Mischung entfernt und
- f) die erhaltenen Pigmente trocknet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Metallsäureesters bereits in Schritt a) während des Verreibens zu dem/den Farbpigmenten gegeben, und entsprechend in Schritt c) die Menge an Metallsäureester verringert.

In einer weiteren Ausführungsform wird in Schritt a) ein übliches Additiv zugesetzt, welches die Pigmentdispersion verbessert.

Die Erfindung betrifft neben den Pigmenten selbst auch ein Verfahren zu ihrer Herstellung, umfassend die oben erwähnten Schritte a) bis f).

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt d) erhaltene Reaktionsmischung auf eine Temperatur zwischen 40°C und dem Siedepunkt des in Schritt b) zugesetzten Lösungsmittels erwärmt und/oder ein basischer Katalysator zugesetzt.

Das Trocknen in Schritt f) erfolgt bevorzugt bei weniger als 200°C, noch bevorzugter bei weniger als 150°C, und am günstigsten bei weniger als 100°C im Vakuum, z. B. bei 90°C in einem Vakuum-Trockenschrank.

Als Farbpigmente können übliche organische und anorganische Farbpigmente eingesetzt werden. Bevorzugt werden solche Farbpigmente verwendet, die eine hohe Transparenz und Farbestabilität aufweisen. Der Fachmann kann sich an der Literatur (z. B. G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH-Verlag, Weinheim, 1993 und W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, VCH-Verlag, Weinheim, 1987) und an den Herstellerempfehlungen orientieren. Bevorzugte Farbpigmente sind z. B. C.I. Pigment Blue 15 : 3, C.I. Pigment Red 179, C.I. Pigment Red 101 und C.I. Pigment Red 202. Es kann eine einzelne Pigmenttype oder ein Gemisch mehrerer Pigmenttypen verwendet werden, je nach gewünschtem Farbton des erfindungsgemäßen Aluminiumpigments.

Das Anreiben der Farbpigmente erfolgt in üblicher Art und Weise, z. B. in einer Perlmühle oder in einer Mahlkörpermühle, z. B. mit Zirkonoxidskugeln. Die Abreibung kann in einem Teil des Metallsäureesters oder in einem üblichen Lösungsmittel, z. B. Testbenzin, erfolgen. Auch gleichzeitige Verwendung von Testbenzin oder anderem Lösungsmittel und Metallsäureester beim Anreiben ist möglich. Es ist auch möglich, ein Additiv zur Verbesserung der Pigmentdispersion mit zuzugeben, wie z. B. Antiterra U 80, Fa. Byk-Chemie.

Geeignete Aluminiumpigmente in Stufe c) sind alle üblichen für dekorative Beschichtungen einsetzbaren Aluminiumpigmente. Bevorzugt werden runde Aluminiumplättchen verwendet (sog. Silberdollars). Besonders bevorzugt ist die Stapa Metallux 2000-er Typenreihe (Fa. Eckart). Diese Silberdollars ermöglichen wegen ihres

geringen Streuantteils besonders brillante Einfärbungen.

Als Lösungsmittel in Stufe b) kommen organische Lösungsmittel in Frage, bevorzugt wassermischbare Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und t-Butanol, am bevorzugtesten i-Propanol.

- 5 Es ist auch möglich, je nach Bedarf nach Stufe d) des Verfahrens vor Reaktionsende erneut eine zusätzliche Menge des in Stufe b) eingesetzten Lösungsmittels zuzugeben. Die Gesamtmenge des zugesetzten Lösungsmittels beträgt bevorzugt 150 bis 300 ml bezogen auf 100 g Aluminiumsubstrat.

- Geeignete Metallsäureester werden aus der Alkyl- und Aryl-Alkoholate, Carboxylate, mit Carboxylresten oder Alkylresten oder Arylresten substituierte Alkylalkoholate oder Carboxylate von Titan, Zirkonium, Silicium, Aluminium und Bor umfassenden Gruppe ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Alkyl- und Arylalkoholate, insbesondere C₁—C₆-Alkylalkoholate wie Methanolate, Ethanolate, n-Propanolate, i-Propanolate, n-Butanolate, i-Butanolate und t-Butanolate der genannten Metalle. Diese Verbindungen weisen die allgemeine Formel M(OR)_y auf, wobei M Titan, Zirkonium, Vanadium, Silicium, Aluminium oder Bor ist, R eine C₁—C₆-Alkyl, Phenyl-, Xyl-, Toly-, Kresylgruppe bedeutet und y 3 oder 4 ist. Dieser Verbindungstyp kann auch als Ester der Metallsäuren, z. B. ortho-Kieselsäure, Borsäure, Aluminiumhydroxid, Titansäure oder Zirkonsäure aufgefaßt werden. Bevorzugt werden Aluminiumtriisopropylat (Triisopropylaluminat), Titan-tetraisopropylat (Tetraisopropyltitanat), polymeres n-Butyltitanat, Titan-tetraisobutylat (Tetraisobutyltitanat), Zirkonium-tetraisopropylat (Tetraisopropylzirkonat), o-Kieselsäure-tetraethylester (Tetraethylorthosilikat) und Triethylborat (Borsäure-triethylester) verwendet. Auch gemischte Alkoholate sind möglich, d. h. nicht alle Reste OR sind gleich.

- 20 Darüberhinaus können bevorzugt Acetylacetonate, Acetoacetylacetonate, gegebenenfalls auch durch Alkyl- oder Alkenylreste substituiert, oder Acetoacetate der genannten Metalle eingesetzt werden. Auch gemischte Alkoholate/Acetylacetonate, Alkoholate/Acetoacetylacetonate oder Alkoholate/Acetoacetate, d. h. solche Metallsäureester, die sowohl Alkoholate als auch Acetylacetonate, Acetoacetylacetonate oder Acetoacetate enthalten, sind geeignet. Bevorzugte Beispiele dieses Metallsäureestertyps sind Zirkonium-, Aluminium- oder Titanacetylacetonat (Zr(acac)₄, Ti(acac)₄ oder Al(acac)₃) und Diisobutylolyleacetoacetylaluminat oder Diisopropylolyleacetoacetylacetonat. Darüber hinaus können auch Mischungen von Metallsäureestern verschiedener Metalle verwendet werden, die auch teilweise kondensiert sein können, beispielsweise Dynasil® (Fa. Hüls), ein gemischter Al—Si-Metallsäureester.

- Bevorzugt werden bezogen auf 100 g Aluminiumsubstrat mit einer Oberfläche von ca. 4 m²/g (BET) 5 bis 40 g Farbpigment, bevorzugt 10 bis 20 g, und 0,1 bis 0,8 Mol Metallsäureester, bevorzugt 0,5 Mol, eingesetzt. Bei Verwendung von mehr als 0,8 Mol Metallsäureester erhält man ein farbiges Aluminiumpigment mit schlechtem Glanz und die Pigmente tendieren zu unerwünschter Agglomeration. Bei Verwendung von weniger als 0,1 Mol Metallsäureester reicht die Stabilität des beschichteten Pigments gegen Wasser und Säuren nicht aus und es läßt sich keine ausreichende Haftung der Farbpigmente auf den Aluminiumpigmenten erzielen. Verwendet man weniger Farbpigment als 5 g, so erzielt man keinen ausreichenden Farbeffekt, bei Verwendung von mehr als 40 g Farbpigment wird der Metallganz der Aluminiumpigmente zu stark überdeckt.

- Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist die in Schritt d) eingesetzte Wassermenge, die das 1- bis 5-fache der zur vollständigen Hydrolyse des Metallsäureesters notwendigen Menge beträgt. Ein größerer Wasserüberschuß kann zu Vergrauerung der Aluminiumpigmente führen und ist daher zu vermeiden. Bezogen auf 1 Mol eines vierwertigen Metallsäureesters, z. B. eines ortho-Silikats, Titanats oder Zirkonats, werden daher 4 bis 20 Mol Wasser eingesetzt, bevorzugt 4,5 bis 10 Mol. Bezogen auf 1 Mol eines dreiwertigen Metallsäureesters, z. B. eines Borats oder Aluminats, werden entsprechend 3 bis 15 Mol Wasser verwendet, bevorzugt 3,1 bis 8 Mol. Bevorzugt wird vollentsalztes Wasser eingesetzt.

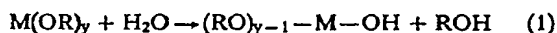
- Die Reaktion wird bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des/der Lösungsmittel durchgeführt. Die Temperatur richtet sich nach der Reaktivität der Metallsäureesters und wird nach Bedarf eingestellt.

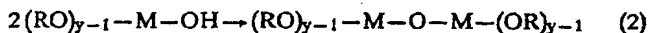
- Insbesondere bei Verwendung von Kieselsäureestern ist die Zugabe basischer Katalysatoren bevorzugt, die bei Schritt d) zugegeben werden können. Es können übliche basische Katalysatoren verwendet werden. Geeignete Basen sind z. B. Amine wie Triethylamin, Ethylendiamin oder Tributylamin oder substituierte Amine wie Dimethylethanolamin oder Methoxypropylamin. Darüber hinaus ist es auch möglich, autokatalytisch wirkende Aminosilane zuzusetzen, z. B. 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan oder 3,4,5-Dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilan. Gegebenenfalls kann nach einiger Zeit nochmals eine weitere Basenzugabe erfolgen.

- Nach Beendigung der Reaktion, d. h. in der Regel nach 0,5 bis 10 Stunden, werden die flüchtigen Bestandteile auf übliche Art aus dem Reaktionsgemisch entfernt, z. B. durch Destillation oder durch Abpressen. Anschließend werden die Pigmente getrocknet, z. B. in einem Vakuum-Trockenschrank.

- Die farbigen Aluminiumpigmente können wie übliche Aluminiumpigmente weiterverarbeitet werden. Beispielsweise ist es für viele Anwendungsbereiche vorteilhaft, durch Zugabe von Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, Ethylacetat, Methoxypropanol oder Butylglykol nichtstaubende Pasten herzustellen.

- 60 Beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für farbige Aluminiumpigmente wird der Metallsäureester hydrolysiert und anschließend kondensiert, wobei in einem Sol-Gel-Prozeß letztendlich Metalloxide gebildet werden, die sich auf den Aluminiumplättchen in Form einer dichten, geschlossenen Beschichtung abscheiden und dabei gleichzeitig die Farbpigmente auf der Metalloberfläche fixieren. Die Hydrolyse/Kondensation verläuft auf sehr komplexe Art und Weise, für Alkoholat-Metallsäureester läßt sich der Beginn der Reaktionskette durch folgende Gleichungen darstellen:





Eine Funktion der Metalloxidschicht liegt darin, als "Klebstoff" für einen haftfesten Verbund zwischen Metallpigment und Farbpigment zu sorgen. Eine weitere Funktion der Metalloxidschicht besteht darin, das Aluminiumpigment vor Feuchtigkeit und Chemikalien zu schützen. Die erfindungsgemäßen farbigen Aluminiumpigmente sind daher z. B. sowohl in konventionellen lösemittelhaltigen Lacken als auch in Wasserlacken einsetzbar. 5

Die erfindungsgemäßen neuen, farbigen Aluminiumpigmente weisen eine besonders große Brillanz und ein breites Spektrum an möglichen Farbnuancen auf. Die Pigmente sind sehr stabil. Das Verfahren ist einfach auch großtechnisch durchzuführen und erfordert keine aufwendigen Apparaturen. Ein Kalzinieren der Pigmente ist nicht notwendig, da die erfindungsgemäßen Pigmente bereits nach dem Trocknen eine hervorragende Brillanz, Farbtintensität und Stabilität zeigen. 10

Die erfindungsgemäßen Pigmente können vorteilhaft zur Effektgebung in Lacken, Beschichtungen, Kunststoffen, Druckfarben und kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen erläutert. 15

Beispiel 1

15 g C.I. Pigment Blue 15 : 3 werden mit 85 g Kieselsäuretetraäthylester (Fa. Wacker) mit Hilfe von 300 g Zirkonoxiddkugeln (0,7 mm Durchmesser) in einer Mahlkörpermühle (Red Devil, Fa. Union N.J.USA) dispergiert und gemahlen. Zu dieser Dispersion gibt man bei Raumtemperatur 100 g Aluminiumpigment (Stapa Metallux 2154, BET-Oberfläche 3,8 m²/g, Fa. Eckart) und 208 ml Isopropanol und rührt das Gemisch eine Stunde lang. Danach gibt man eine Lösung aus 0,78 g Ethylendiamin und 51,4 g vollentsalztem Wasser zu und erhitzt die Suspension unter Rühren auf 80°C. Im Abstand von je einer Stunde werden noch zweimal je 0,78 g Ethylendiamin und 51,4 g Isopropanol zugegeben. Das Gemisch wird insgesamt während 6 Stunden erhitzt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und bei 90°C im Vakuumschrank getrocknet. Man erhält ein metallisch glänzendes, intensiv blaues Aluminiumpigment. 20 25

Beispiel 2

15 g C.I. Pigment Red 179 werden mit 56,7 g Kieselsäuretetraäthylester, 28,3 g Testbenzin und 5,7 g eines Netz- und Dispergieradditivs (Antiterra U 80, Byk-Chemie) nach dem Verfahren aus Beispiel 1 gemahlen. Zu dem Gemisch werden 100 g Aluminiumpigment (Stapa Metallux 2154) und 208 ml Isopropanol gegeben. Nach 0,5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 28,3 g Kieselsäuretetraäthylester zugegeben. Nach weiteren 0,5 Stunden wird eine Lösung aus 0,78 g Ethylendiamin und 51,4 g vollentsalztem Wasser zugegeben und auf 80°C erwärmt. Im Abstand von 1 Stunde werden noch zweimal je 0,78 g Ethylendiamin und 51,4 g Isopropanol zugegeben. Nach 6-stündigem Erwärmen wird das Gemisch abfiltriert und bei 90°C im Vakuumschrank getrocknet. Man erhält ein metallisch glänzendes dunkelrotes Aluminiumpigment. 30 35

Beispiel 3

15 g C.I. Pigment Blue 15 : 3 werden in 85 g Testbenzin entsprechend Beispiel 1 gemahlen. 100 g Aluminiumpigment (Stapa Metallux 2154, Fa. Eckart) und 208 ml Isopropanol werden dazugemischt. Nach 0,5 Stunden werden 85 g Kieselsäuretetraäthylester zugegeben. Nach weiteren 0,5 Stunden wird nach Zugabe einer Lösung aus 0,78 g Ethylendiamin in 51,4 g vollentsalztem Wasser auf 80°C aufgeheizt. Nach zwei Stunden werden 0,78 g Ethylendiamin und 51,4 g Isopropanol zugegeben. Nach 6-stündigem Erhitzen wird das Gemisch abfiltriert und bei 90°C im Vakuumschrank getrocknet. Man erhält ein blaues, metallisch glänzendes Aluminiumpigment. 40 45

Beispiel 4

30 g C.I. Pigment Red 101 werden in 70 g Isopropanol wie in Beispiel 1 gemahlen. Das weitere Vorgehen entspricht dem von Beispiel 3. Man erhält ein metallisch glänzendes, rotes Aluminiumpigment. 50

Beispiele 5 bis 8

In den Beispielen 5 bis 8 erfolgt die Dispergierung des jeweiligen Farbpigments entsprechend Beispiel 3. Die Einfärbung erfolgt ebenfalls wie in Beispiel 3 mit den in Tabelle 1 angegebenen Metallsäureestern und den in der Tabelle 1 aufgeführten Wassermengen. 55

Beispiel 9

15 g C.I. Pigment Red 179 werden in 17 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan (Fa. Wacker) und 68 g Kieselsäuretetraäthylester entsprechend dem Dispergiervorgang wie in Beispiel 1 dispergiert. 60

Der Dispersion werden 100 g Aluminiumpigment (Stapa Metallux 2154, Fa. Eckart) und 208 ml Isopropanol zugegeben. Das Gemisch wird eine Stunde lang gerührt. Danach gibt man 51,4 g vollentsalztes Wasser zu und erwärmt die Dispersion sechs Stunden auf 80°C. Unter Rühren wird das Produkt abgekühlt, anschließend abfiltriert und bei 90°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. 65

Man erhält ein metallisch glänzendes, rötliches Aluminiumpigment.

Tabelle I

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Farbpigment C.I.	Pigment Red 202	Pigment Red 179	Pigment Red 202	Pigment Red 202
Metallsäureester (jeweils 85 g)	Zirkon-acetyl- acetonat	Borsäuretri- ethylester	Diisobutyloleryl- acetoacetylalu- minat	Titan(IV)-iso- propylat
Lieferant	ALDRICH	ALDRICH	KENRICH	KENRICH
Wassermenge in g	48	32,4	34,3	26,7
eingefärbtes Aluminium- pigment	metallisch glänzend rot-violett	metallisch glänzend rot	metallisch glänzend rot-violett	metallisch glänzend rot-violett

Patentansprüche

1. Farbige Aluminiumpigmente, umfassend plättchenförmige, mit einer Metalloxidschicht beschichtete Aluminiumsubstrate, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht Farbpigmente enthält.
2. Farbige Aluminiumpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Farbpigmenten 5 bis 40 Gew.-% und die Menge an Metalloxid 3 bis 95 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Aluminiumsubstrat.

3. Farbige Aluminiumpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch erhältlich, daß man
 - a) eine oder mehrere Farbpigmenttypen auf übliche Art und Weise anreibt,
 - b) die Anreibung mit Aluminiumpigmenten und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mischt,
 - c) einen oder mehrere Metallsäureester zugibt,
 - d) das 1- bis 5-fache der zur vollständigen Hydrolyse der Metallsäureester stöchiometrisch notwendigen Menge Wasser zugibt,
 - e) nach Reaktionsende die flüchtigen Bestandteile auf übliche Art aus der Mischung entfernt und
 - f) die erhaltenen Pigmente trocknet.
4. Aluminiumpigmente nach Anspruch 3, dadurch erhältlich, daß man beim Anreiben der Farbpigmente in Schritt a) eine Teil der Gesamtmenge an Metallsäureester zugibt und dann die Schritte b) bis f) durchführt, wobei in Schritt c) entsprechend weniger Metallsäureester zugegeben wird.
5. Aluminiumpigmente nach Anspruch 3 oder 4, dadurch erhältlich, daß in Schritt a) ein Additiv zur Verbesserung der Pigmentdispersion zugesetzt wird.
6. Aluminiumpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf 100 g Aluminiumsubstrat des Schritts b) 5 bis 40 g Farbpigment und insgesamt 0,1 bis 0,8 Mol Metallsäureester eingesetzt werden.
7. Aluminiumpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Metallsäureester aus der Alkylalkoholate, Arylalkoholate, Carboxylate, mit Carboxylresten oder Alkylresten oder Arylresten substituierte Alkoholate oder Carboxylate von Titan, Zirkonium, Vanadium, Silicium, Aluminium und Bor oder gemischte kondensierte Metallsäureester dieser Metalle umfassenden Gruppe ausgewählt wird/werden.
8. Aluminiumpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Metallsäureester aus der Triisopropylaluminat, Tetraisopropyltitanat, Tetraisobutyltitanat, polymeres n-Butyltitanat, Tetraisopropylzirkonat, Tetraethylorthosilikat, Triethylborat, Aluminiumacetylacetonat, Titanacetylacetonat, Zirkoniumacetylacetonat, Diisobutylolyleacetoacetylaluminat, Diisopropylolyleacetoacetylacetonat oder gemischte Si—Al-Metallsäureester umfassenden Gruppe ausgewählt wird/werden.
9. Verfahren zur Herstellung farbiger Aluminiumpigmente, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) eine oder mehrere Farbpigmenttypen auf übliche Art und Weise anreibt,
 - b) die Anreibung mit Aluminiumpigmenten und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mischt,
 - c) einen oder mehrere Metallsäureester zugibt,
 - d) das 1- bis 5-fache der zur vollständigen Hydrolyse der Metallsäureester stöchiometrisch notwendigen Menge Wasser zugibt,
 - e) nach Reaktionsende die flüchtigen Bestandteile auf übliche Art aus der Mischung entfernt und
 - f) die erhaltenen Pigmente trocknet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch erhältlich, daß man beim Anreiben der Farbpigmente in Schritt a) eine Teil der Gesamtmenge an Metallsäureester zugibt und dann die Schritte b) bis f) durchführt, wobei in Schritt c) entsprechend weniger Metallsäureester zugegeben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch erhältlich, daß in Schritt a) ein Additiv zur Verbesserung der Pigmentdispersion zugesetzt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf 100 g Aluminiumpigment des Schritts b) 5 bis 40 g Farbpigment und insgesamt 0,1 bis 0,8 Mol Metallsäureester eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Metallsäureester aus der Alkylalkoholate, Arylalkoholate, Carboxylate, mit Carboxylresten oder Alkylresten oder Arylresten substituierte Alkoholate oder Carboxylate von Titan, Zirkonium, Vanadium, Silicium, Aluminium und Bor oder gemischte kondensierte Metallsäureester dieser Metalle umfassenden Gruppe ausgewählt wird/werden.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Metallsäureester aus der Triisopropylaluminat, Tetraisopropyltitanat, Tetraisobutyltitanat, polymeres n-Butyltitanat, Tetraisopropylzirkonat, Tetraethylorthosilikat, Triethylborat, Aluminiumacetylacetonat, Titanacetylacetonat, Zirkoniumacetylacetonat, Diisobutylolyleacetoacetylaluminat, Diisopropylolyleacetoacetylacetonat oder gemischte Si—Al-Metallsäureester umfassenden Gruppe ausgewählt wird/werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Schritt d) erhaltene Reaktionsmischung auf eine Temperatur von 40°C bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erwärmt und/oder einen basischen Katalysator zugibt und anschließend die Schritte e) und f) durchführt.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt f) bei weniger als 200°C trocknet.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt g) bei weniger als 100°C im Vakuum trocknet.
18. Verwendung der Aluminiumpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Effektpigmente in Lacken, Beschichtungen, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Zubereitungen.

- Leerseite -